

## Многослойные зеркала на основе рубидия для мягкого рентгеновского излучения

© М.А. Ямщикова,<sup>1,2</sup> В.Г. Рогачев,<sup>1</sup> А.П. Шкуринов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт лазерно-физических исследований, РФЯЦ-ВНИИЭФ, 607190 Саров, Нижегородская обл., Россия

<sup>2</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет и филиал в г. Саров, 607328 Саров, Нижегородская обл., Россия  
e-mail: ya\_maria94@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 июля 2024 г.

В окончательной редакции 15 мая 2025 г.

Принято к публикации 8 июля 2025 г.

Проведено теоретическое исследование построения рентгеновских многослойных зеркал на основе рубидия для диапазона длин волн 11–17 нм. С помощью генетического алгоритма решена задача оптимизации многослойной конфигурации таких зеркал. Обосновывается возможность достижения максимального теоретического предела отражательной способности 78 % для Ru/Rb-зеркал на длине волны 13.5 нм и 83 % для Al/Rb-зеркал на длине волны в окрестности 17.0–17.1 нм.

**Ключевые слова:** рентгеновское излучение, многослойные металлические зеркала, показатель преломления, отражательная способность, спектральная селективность, генетический алгоритм.

DOI: 10.61011/JTF.2025.10.61357.244-24

### Введение

Развитие современных технологий в области управления мягким рентгеновским излучением напрямую зависит от совершенствования оптических характеристик многослойных зеркал (МЗ). Такие зеркала уже продемонстрировали свою эффективность в различных диапазонах электромагнитного излучения, однако в рентгеновском диапазоне теоретический предел отражательной способности многослойных зеркал существенно ниже 100 %, вследствие сильного поглощения излучения практически всеми материалами [1,2]. Несмотря на то что в ранее опубликованных работах для некоторого рентгеновского спектра авторам [3–6] удалось на практике добиться коэффициентов отражения зеркал, достаточно близких к теоретическому пределу, остаются диапазоны длин волн, где наблюдается значительно более низкое значение коэффициентов отражения.

Прогресс в ряде исследований и разработок тесно связан с развитием технологии синтеза имеющихся МЗ. В частности, для рентгеновской астрономии Солнца в области 17.1 нм необходимо повышение разрешения регистрирующей аппаратуры, что приводит к необходимости увеличения коэффициента отражения покрытий [7,8]. Для литографических применений важными задачами являются оптимизации существующей многослойной оптики и поиск новых составов многослойных зеркал, обеспечивающих высокие коэффициенты отражения в более коротковолновом диапазоне 11–12 нм [5,6,9]. Из-за большого количества зеркал в оптической системе литографа увеличение коэффициента отражения МЗ всего

на несколько процентов может значительно повлиять на экономический эффект [10].

Из-за физических особенностей взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, поиски наиболее прозрачных материалов для мягкого рентгеновского спектра являются важной задачей, после чего неизбежно возникает необходимость оптимизации МЗ, состоящих из выбранных материалов. На практике наиболее ценным достижением многослойной рентгеновской оптики является способность обеспечить высокий коэффициент отражения в относительно узком интервале длин волн. С такой задачей хорошо справляются периодические бинарные рентгеновские зеркала вида  $\{A/S\}_N$ , где  $A$  — сильнопоглощающий материал „абсорбер“,  $S$  — слабопоглощающий материал „спейсер“,  $N$  — количество периодов бинарных слоев. Для различных рентгеновских диапазонов в качестве „спейсера“ в основном используют Be, B<sub>4</sub>C, Si, Al, Sr, Y [3–7,11–13], а в качестве „абсорбера“ выбирают Mo, Zr, Ru, Pd, Ag [3,5,6,11–13].

В настоящей работе авторами впервые было предложено использовать в качестве „спейсера“ Rb, а в паре с ним использовать „абсорберы“ Ru и Al (который, в общем говоря, обычно выступает в роли „спейсера“). Схемы зеркал вида Ru/Rb и Al/Rb были оптимизированы для достижения максимальной отражательной способности с помощью генетического алгоритма [14,15].

### 1. Расчет отражательной способности рентгеновских зеркал

Для любых оптических элементов в рентгеновском диапазоне характерной величиной является комплекс-

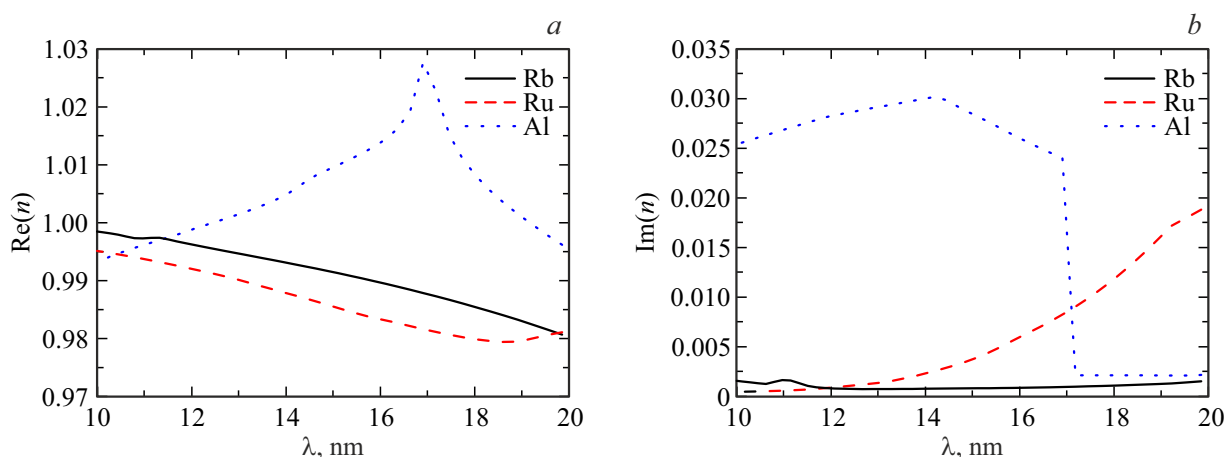


Рис. 1. Действительная (a) и мнимая (b) части показателя преломления материалов.

ный вид показателя преломления  $n$  [1,2]:

$$n = n_0 + i \cdot k, \quad (1)$$

где  $k$  — отвечает за поглощение излучения, а частотная зависимость выражается в виде

$$n = 1 - \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \rho \mu (f_1 + i f_2), \quad (2)$$

где  $r_0$  — классический радиус электрона,  $\lambda$  — длина волны (величина, обратно пропорциональная частоте),  $\rho$  — плотность материала;  $\mu$  — молярная масса материала;  $f_1$  и  $f_2$  — атомные факторы рассеяния [1]. Наиболее перспективной парой материалов для синтеза многослойной интерференционной структуры являются материалы с наибольшей разницей в действительной части показателя преломления  $n_0$  при наименьшем поглощении  $k$  [16]. Материалы, которые были выбраны для анализа возможности синтеза МЗ, представлены на рис. 1. Здесь же на рисунке построены зависимости действительной и мнимой частей показателя преломления от длины волны излучения.

Выбор был обусловлен тем, что у данных элементов наблюдается наибольшее отличие в действительных частях показателя преломления при минимальных величинах мнимой части в интересующем диапазоне длин волн ( $\lambda = 11 - 17$  nm). При этом было замечено, что в области мягкого рентгеновского излучения Rb проявил свойства наиболее прозрачного материала (материала с наименьшим поглощением), обеспечив тем самым однозначный выбор материала „спейсера“ МЗ.

Следующий шаг заключался в программной реализации способа определения отражательной способности многослойной структуры, основанной на решении уравнений Максвелла, с помощью матричного метода [17]. Общая теория этого расчета изложена в литературе [18–20]. В итоге у авторов появился инструмент для расчета коэффициентов отражения, пропускания и

поглощения МЗ с возможностью дальнейшей модернизации программного комплекса. В силу того, что максимум отражения периодического зеркала связан с периодом структуры (толщиной каждого из слоев), а также с углом падения излучения на МЗ, то для удовлетворения критерия выбора наилучшей конфигурации зеркала в программу было добавлено решение оптимизационной задачи с помощью генетического алгоритма [14,15]. Целевая функция определялась как функция коэффициента отражения  $R$ , зависящая от двух переменных (толщина слоев  $h_1$  и  $h_2$ ), хотя управляющих параметров могло быть и больше (угол падения излучения, количество слоев). Но в целях экономии временных ресурсов было предложено исследовать данные зависимости отдельно, вне решения оптимизационной задачи. Таким образом, оптимизационный поиск был сформирован при заданных начальных условиях: состав зеркала, количество пар слоев и направление падения s-поляризованного излучения. Предполагалось, что зеркало идеальное (отсутствует шероховатость, слои гладкие и четкие), а интересующий диапазон длин волн составлял  $\lambda = 10 - 20$  nm. Ниже представлены оптимизированные расчеты отражательной способности Al/Rb- и Ru/Rb-зеркал.

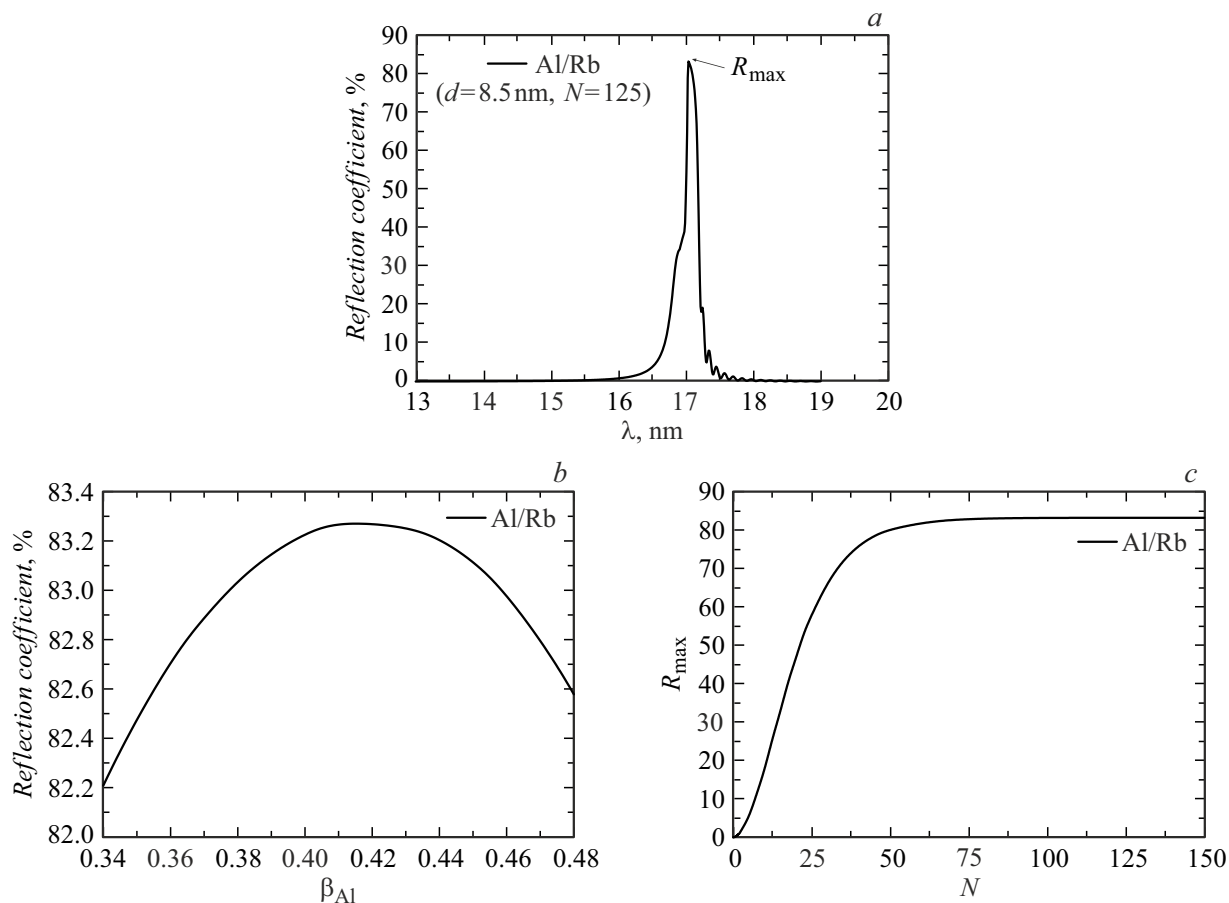
## 2. Зеркало Al/Rb

Для МЗ кроме зависимости отражательной способности, интерес представляла также ширина пропускания спектра излучения (FWHM) — спектральная селективность. Основные характеристики оптимизированного Al/Rb-зеркала представлены в табл. 1. Здесь и далее в таблицах для всех зеркал характеристики справедливы при нормальном падении излучения.

На рис. 2, a показана зависимость отражательной способности оптимального Al/Rb-зеркала от длины волны, параметры зеркала взяты из табл. 1. Так как кривая коэффициента отражения также зависит от соотношения толщины слоев в периоде, а максимум отражения от

Таблица 1. Основные характеристики оптимального Al/Rb-зеркала

| Конструкция зеркала | Период $d$ , nm | Количество периодов $N$ | Доля Al в периоде $\beta_{Al} = h_{Al}/d$ | Максимальный коэффициент отражения, % | Длина волны $\lambda$ , nm | FWHM, nm |
|---------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------|
| Al/Rb               | 8.5             | 125                     | 0.41                                      | 83.3                                  | 17.04                      | 0.20     |



**Рис. 2.** Зависимости коэффициента отражения Al/Rb-зеркала от: *a* — длины волны падающего излучения; *b* — доли Al в периоде; *c* — количества периодов МЗ.

количества периодов, то на рис. 2, *b, c* представлены зависимости отражения от доли сильнопоглощающего материала (Al) в периоде  $\beta_{Al}$  и количества периодов  $N$  соответственно. График на рис. 2, *b* также демонстрирует оптимальность параметров предложенной конструкции.

На рис. 3 видно, что и максимальный коэффициент отражения МЗ, и ширина пропускания спектра излучения сильно зависят от угла падения излучения, причем в области  $\theta = 0 - 10^\circ$  возможно добиться: 1) максимального отражения  $R_{max} = 83\%$  при не минимальной ширине пропускания излучения  $FWHM = 0.2$  nm; 2) минимальной ширины пропускания  $FWHM_{min} = 0.07$  nm при отражательной способности зеркала  $R = 58\%$ . В связи с этим нужно отметить, что параметризация каждого МЗ зависит от конкретной задачи, в условиях которой данное зеркало будет использоваться.

### 3. Зеркало Ru/Rb

Ниже представлены характеристики оптимизированного Ru/Rb-зеркала для  $\lambda = 13.5$  nm (данная длина волны соответствует плазменному источнику в современной литографии).

На рис. 4–6 представлены зависимости отражательной способности зеркал от длины волны, доли Ru в периоде  $\beta_{Ru}$ , количества периодов МЗ и угла падения излучения, а также зависимости ширины пропускания спектра от угла падения излучения.

Анализируя рис. 5, *a* и 6, *b*, можно заметить, что, варьируя угол падения излучения на зеркало, можно добиться большего отражения МЗ по сравнению с оптимизированным расчетом. Это связано с тем, что оптимизация проводилась для зеркала нормального па-

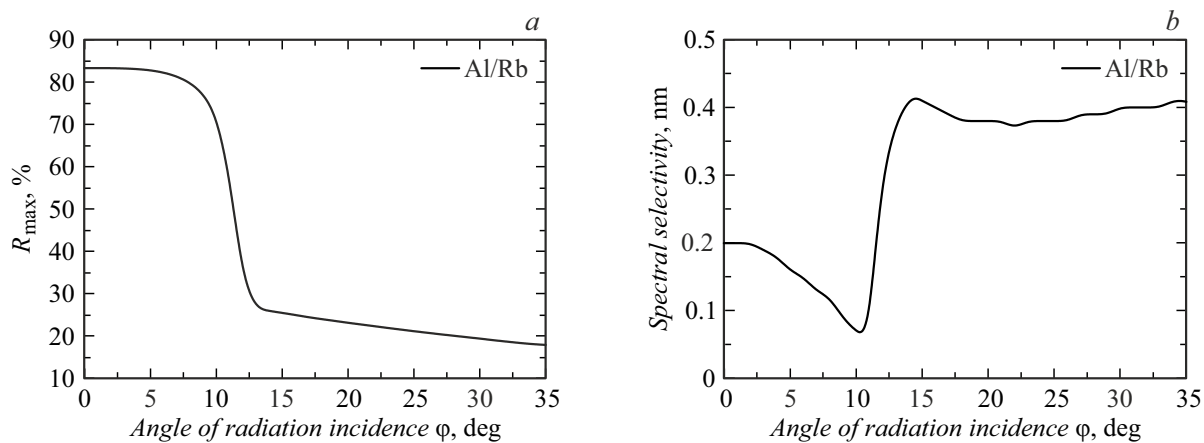


Рис. 3. Зависимость параметров Al/Rb-зеркала от угла падения излучения на МЗ (0° соответствует нормальному падению): *a* — максимальное отражение; *b* — спектральная селективность FWHM.

Таблица 2. Основные характеристики оптимального Ru/Rb-зеркала

| Конструкция зеркала | Период $d$ , nm | Количество периодов $N$ | Доля Ru в периоде $\beta_{\text{Ru}} = h_{\text{Ru}}/d$ | Максимальный коэффициент отражения, % | Длина волны $\lambda$ , nm | FWHM, nm |
|---------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------|
| Ru/Rb               | 6.8             | 125                     | 0.23                                                    | 77.9                                  | 13.5                       | 0.54     |

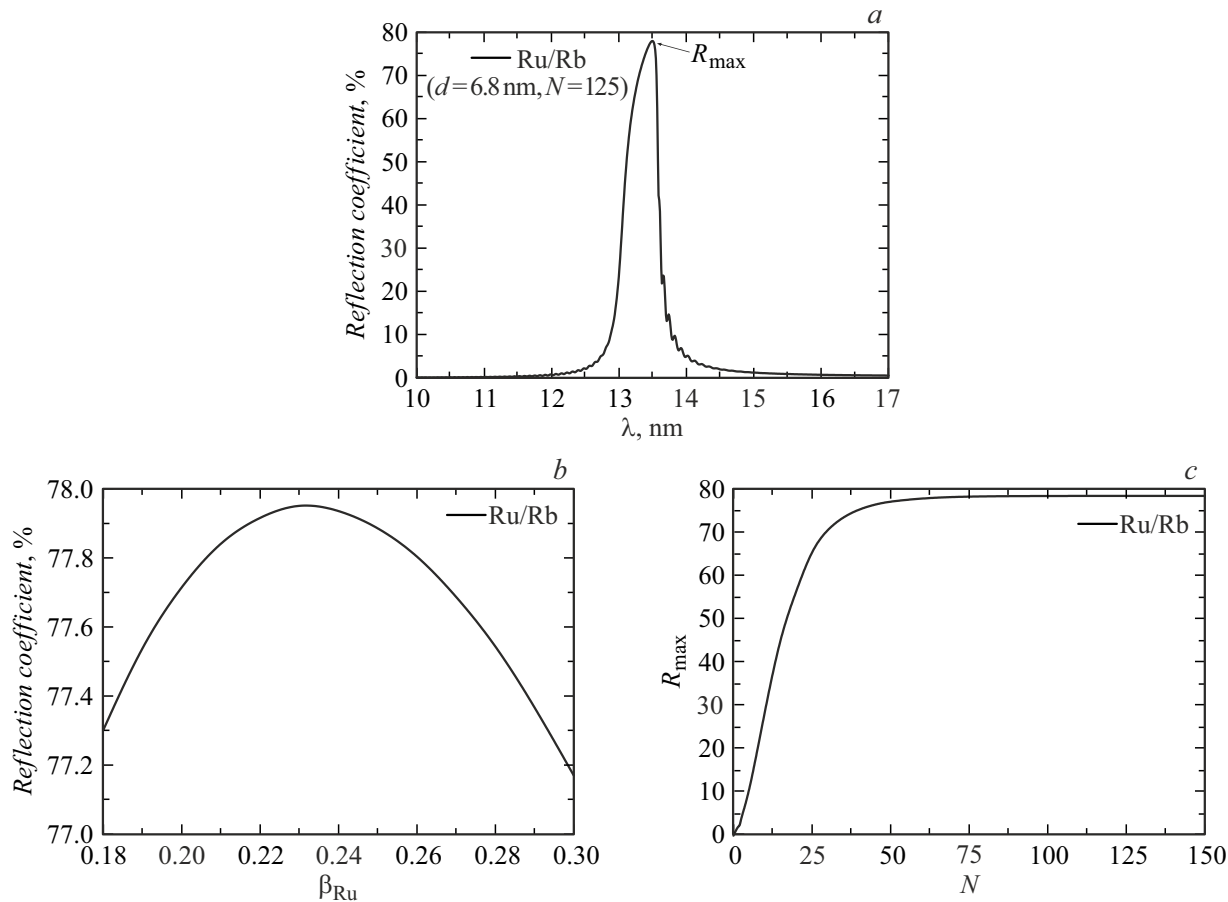
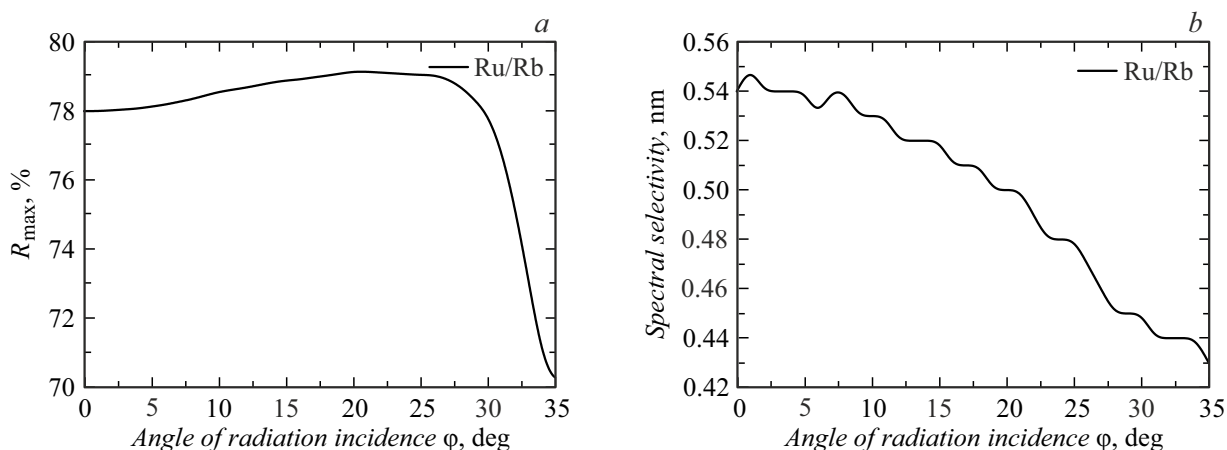
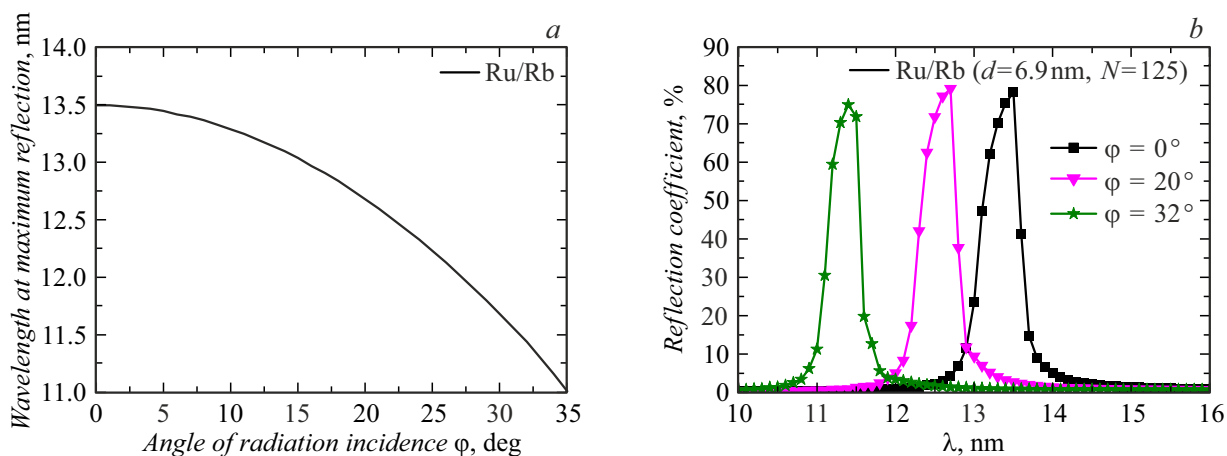


Рис. 4. Зависимости коэффициента отражения Ru/Rb-зеркала от: *a* — длины волны падающего излучения; *b* — доли Ru в периоде; *c* — количества периодов МЗ.



**Рис. 5.** Зависимость параметров Ru/Rb-зеркала от угла падения излучения на МЗ ( $0^\circ$  соответствует нормальному падению): *a* — максимальное отражение; *b* — спектральная селективность FWHM.



**Рис. 6.** Зависимость параметров Ru/Rb-зеркала: *a* — соответствие длины волны на максимуме отражения ( $\lambda$  при  $R_{\max}$ ) ( $0^\circ$  соответствует нормальному падению); *b* — отражательная способность зеркала при различных углах падения излучения.

дения, а управляющими параметрами генетического алгоритма являлись лишь толщины слоев  $h_1$  и  $h_2$ . Однако логично предположить, что повышение отражательной способности Ru/Rb-зеркал связано с приближением к краю поглощения Ru или Rb (по аналогии приближения к  $L$ -краю поглощения Si в Mo/Si-зеркалах [21]). На рис. 7 наглядно представлены зависимости действительной ( $n_0$ ) и мнимой частей ( $k$ ) комплексного коэффициента преломления  $n = n_0 + i \cdot k$  для Ru и Rb от длины волны, рассчитанные с помощью атомных факторов рассеяния [1].

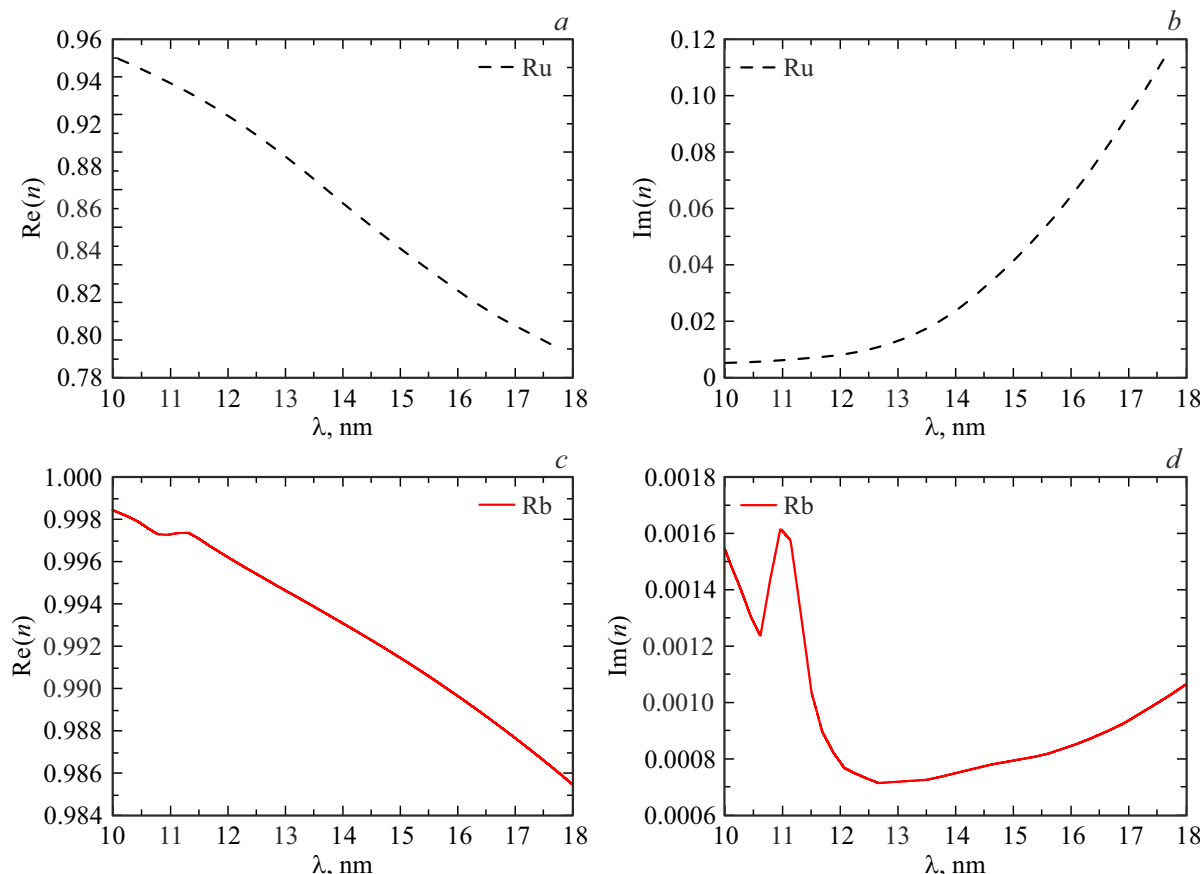
По рис. 7, *d* видно, что Rb имеет резкий скачок поглощения в области  $\lambda \sim 11 - 12 \text{ nm}$ , в отличие от гладкой кривой для Ru (рис. 7, *b*), что позволяет сделать вывод о том, что именно Rb дает повышения отражательной способности зеркал на его основе при приближении к краю поглощения.

Несмотря на то, что Ru/Rb-зеркала были оптимизированы на длину волны  $\lambda = 13.5 \text{ nm}$ , полученные от-

ражательные способности зеркал при изменении угла падения излучения являются важными результатами для области  $\lambda = 11 - 12 \text{ nm}$ , поскольку в интересах современной литографии позволяют получить многослойные рентгеновские зеркала для плазменного источника на основе ксенона или криптона с теоретическим пределом отражения, сопоставимым со значением Mo/Si-зеркал, успешно используемых на данный момент с источником на длине волны  $\lambda = 13.5 \text{ nm}$ .

#### 4. Обсуждение результатов

При выполнении настоящей работы особый научный интерес состоял в сравнении полученных результатов с современными разработками многослойных рентгеновских зеркал в областях: 1)  $\lambda = 11 - 12 \text{ nm}$  в перспективе литографии нового поколения; 2)  $\lambda = 13.5 \text{ nm}$  в современной литографии; 3) в окрестности  $\lambda = 17.0 - 17.1 \text{ nm}$  для рентгеновской



**Рис. 7.** Зависимости комплексного показателя преломления от длины волны падающего излучения: *a* — действительная часть показателя преломления Ru; *b* — мнимая часть показателя преломления Ru; *c* — действительная часть показателя преломления Rb; *d* — мнимая часть показателя преломления Rb.

астрономии. В ИФМ РАН (г.Нижний Новгород) проводились исследования МЗ на основе иттрия для спектрального диапазона 8–12 nm [5], а также исследования Ru/Sr-зеркал для области 9–12 nm [6]. Для литографии при  $\lambda = 13.5$  nm зеркала на основе Mo/Si уже продемонстрировали свою эффективность [3,22], однако в то же время ведется поиск решений, позволяющих повысить отражательную способность таких зеркал за счет уменьшения взаимодиффузии Mo и Si [3,23–25]. В зарубежной литературе [23] было предложено использовать Rb, как добавку к Si, из-за его прозрачности в спектральном диапазоне литографии, что коррелирует с результатами авторов настоящей работы. Для солнечной рентгеновской астрономии вблизи  $\lambda = 17$  nm наиболее оптимальными считаются зеркала Be/Si/Al [7,8]. Сравнительный анализ результатов опубликованных работ и результатов настоящей работы представлены в табл. 3.

## Заключение

В рамках проведенных исследований рубидий-содержащих МЗ можно сделать выводы, что структуры

на основе Rb позволяют добиться высоких теоретических коэффициентов отражения с наименьшей спектральной селективностью для различных диапазонов рентгеновского излучения: для  $\lambda = 11.4$  nm наилучший результат имеют Ru/Rb-зеркала с коэффициентом отражения 75 % (FWHM  $\approx 0.4$  nm); для  $\lambda = 13.5$  nm Ru/Rb-зеркала с отражением 78 % (FWHM  $\approx 0.5$  nm); для  $\lambda = 17.04$  nm Al/Rb-зеркала с максимально возможным отражением  $\sim 83$  % (FWHM  $\approx 0.2$  nm). Однако с учетом высокой химической активности Rb требуется оценка технологических возможностей практической реализации данных зеркал. Несмотря на то, что такая задача выходит за рамки настоящих исследований, некоторые теоретические предположения можно сформулировать. Известно, что чистый Rb нестабилен при контакте с воздухом, но это не делает его применение непрактичным, поскольку, во-первых, для отделения Rb от окружающей среды можно использовать барьерные слои, а во-вторых, многослойная структура сформирована таким образом, что крайним к воздуху слоем является Ru — инертный материал, который самостоятельно может служить защищающим покрытием. Кроме того, многослойные зеркала изготавливаются и эксплуатируются в условиях вакуума, поэтому при реализации надлежащих процедур

**Таблица 3.** Сравнение результатов опубликованных работ и собственного расчета МЗ

| Конструкция зеркала                | Теоретический предел отражения, $R_{\max}$ | Спектральная селективность FWHM, nm | Источник данных  |
|------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| Область $\lambda = 11.4$ nm        |                                            |                                     |                  |
| Ru/Y                               | 62 % (Практический результат 56 %)         | $\sim 0.35$                         | [5]              |
| Ru/Sr                              | $\sim 73$ % (Практический результат 62 %)  | —                                   | [6]              |
| Ru/Rb                              | 75 %                                       | 0.44                                | Настоящая работа |
| Область $\lambda = 13.5$ nm        |                                            |                                     |                  |
| Mo/Si                              | 74 %                                       | 0.58                                | [3]              |
| Mo/Be/Si                           | 75 % (Практический результат 72 %)         | 0.56                                | [3]              |
| Mo/RbSi                            | 75 %                                       | —                                   | [23]             |
| Ru/Rb                              | 78 %                                       | 0.54                                | Настоящая работа |
| Область $\lambda = 17.0 - 17.1$ nm |                                            |                                     |                  |
| Be/Si/Al                           | 75 % (Практический результат 61 %)         | 0.40                                | [7,8]            |
| Al/Rb                              | 83 %                                       | 0.20                                | Настоящая работа |

подготовки и обработки все предложенные рубидий-содержащие зеркала могут представлять собой приемлемые варианты для задач литографии [23].

Так как результаты теоретических исследований демонстрируют перспективность использования многослойных структур на основе рубидия для работы в спектральном диапазоне 11–17 nm, в дальнейшем авторы планируют развитие работы в виде экспериментального сопровождения расчетов, а также поиска не менее прозрачных, но в то же время химически стабильных рубидий-содержащих соединений и сплавов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis. Atomic Data and Nuclear Data Tables, **54** (2), 181 (1993).
- [2] А. Мишетт. *Оптика мягкого рентгеновского излучения* (Мир, М., 1989)
- [3] N. Chkhalo, S. Gusev, A. Nechay, D. Pariev, V. Polkovnikov, N. Salashchenko, F. Schäfers, M. Sertsu, A. Sokolov, M. Svechnikov, D. Tatarsky. Opt. Lett., **42** (24), 5070 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.42.005070>
- [4] Ю.А. Вайнер, С.А. Гарахин, С.Ю. Зуев, А.Н. Нечай, Р.С. Плешков, В.Н. Полковников, Н.Н. Салашенко, М.В. Свечников, М.Г. Сертсу, Р.М. Смертин, А. Соколов, Н.И. Чхало, Ф. Шаферс. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **2**, 3 (2020). DOI: 10.31857/S1028096020020168
- [5] В.Н. Полковников, Р.А. Шапошников, Н.И. Чхало, Н.Н. Салашенко, Н.А. Дюжев, Ф.А. Пудонин, Г.Д. Демин. Краткие сообщения по физике ФИАН, **12**, 58 (2021).
- [6] Р.А. Шапошников, С.Ю. Зуев, В.Н. Полковников, Н.Н. Салашенко, Н.И. Чхало. ЖТФ, **92** (8), 1179 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.08.52780.124-22
- [7] С.В. Кузин, А.А. Рева, С.А. Богачев, Н.Ф. Ерхова, Н.Н. Салашенко, Н.И. Чхало, В.Н. Полковников. ЖТФ, **90** (11), 1817 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.11.49967.113-20
- [8] N.I. Chkhalo, D.E. Pariev, V.N. Polkovnikov N.N. Salashchenko, R.A. Shaposhnikov, I.L. Stroulea, M.V. Svechnikov, Yu.A. Vainer, S.Yu. Zuev. Thin Solid Films, **631**, 106 (2017). DOI: 10.1016/j.tsf.2017.04.020
- [9] А.Д. Ахсаханян, Е.Б. Ключенко, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, А.Н. Нечай, А.Е. Пестов, В.Н. Полковников, Н.Н. Салашенко, М.В. Свечников, М.Н. Торопов, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало, А.В. Щербаков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **1**, 5 (2017).
- [10] В.Н. Полковников, Н.Н. Салашенко, М.В. Свечников, Н.И. Чхало. УФН, сер. „Конференции и симпозиумы“, **190** (1), 92 (2020). DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.05.038623>
- [11] Е.А. Вишняков, Д.Л. Воронов, Э.М. Гуликсон, В.В. Кондратенко, И.А. Копылец, М.С. Лугинин, А.С. Пирожков, Е.Н. Рагозин, А.Н. Шатохин. Квант. электрон., **43** (7), 666 (2013).
- [12] Д.С. Кващенко, С.Ю. Зуев, В.Н. Полковников, Н.Н. Салашенко, Н.И. Чхало, F. Delmotte, E. Meltchakov. ЖТФ, **89** (11), 1774 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48343.129-19
- [13] Е.А. Вишняков, Ф.Ф. Каменец, В.В. Кондратенко, М.С. Лугинин, А.В. Панченко, Ю.П. Першин, А.С. Пирожков, Е.Н. Рагозин. Квант. электрон., **42** (2), 143 (2012).
- [14] Т.В. Панченко. *Генетические алгоритмы: учебно-методическое пособие* (Издат. дом „Астраханский университет“, Астрахань, 2007)
- [15] М.М. Барышева, С.А. Гарахин, С.Ю. Зуев, В.Н. Полковников, Н.Н. Салашенко, М.В. Свечников, Р.М. Смертин, Н.И. Чхало, Е. Meltchakov. ЖТФ, **89** (11), 1763 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2022.08.52770.118-22

- [16] С.А. Гарахин, А.Я. Лопатин, А.Н. Нечай, А.А. Перекалов, А.Е. Пестов, Н.Н. Салашенко, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало. ЖТФ, **93** (7), 1002 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55760.60-23
- [17] Ю.А. Новикова. Автореф. канд. дисс. (Гос. ун-т аэрокосмического приборостроения, СПб., 2015)
- [18] F. Abeles. Ann. Phys., **3** (4), 504 (1948).
- [19] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (Наука, М., 1970), 720 с.
- [20] П.Х. Бернинг. *Теория и методы расчета оптических свойств тонких. Сб. физика тонких пленок* (Мир, М., 1967) [Под общ. ред. Г. Хасса и Р.Э. Тауна; перевод с англ. под ред. В.Б. Сандомирского и А.Г. Ждана]
- [21] N. Kaiser, S. Yulin, M. Perske, T. Feigl. Proceedings in SPIE, **7101**, 71010Z-1 (2008). DOI: 10.1117/12.796150
- [22] S. Bajt, J.B. Alameda, T. Barbee, W.M. Clift. Proceedings in SPIE, Optical Engineering, **41** (8), 1797 (2002). DOI: 10.1117/1.1489426
- [23] M. Saedi, C. Sfiligoj, J. Verhoeven, J.W.M. Frenken. Appl. Surf. Sci., **507**, 1 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144951>
- [24] E. Louis, A.E. Yakshin, P.C. Görtz, S. Oestreich, R. Stuik, M.J.H. Kessels, E.L.G. Maas, F. Bijkerk, M. Haidl, S. Muellender, M. Mertin, D. Schmitz, F. Scholze, G. Ulm. Proc. SPIE, 3997, (2000). DOI: 10.1117/12.390077
- [25] S.A. Yulin, I.V. Kozevnikov, S.I. Sagitov, V.A. Chirkov, V.E. Levashov, A.V. Vinogradov. Appl. Opt., **32** (10), 1811 (1993).